

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-119430

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18

1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-299300

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 10月24日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目 11 番 2 号

(72) 発明者 津川 洋晶

千葉県松戸市八ヶ崎 2 - 13 - 1

(72) 発明者 野崎 信

埼玉県与野市上落合 1039

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 保存性とヘッドマッチング性に優れた感熱記録材料の開発

【解決手段】 感熱発色層上にイソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体、シリル基変性ポリビニルアルコール、高級脂肪酸金属塩及び架橋剤を含有する保護層を設けたことを特徴とする感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】イソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体、シリル基変性ポリビニルアルコール、高級脂肪酸金属塩及び架橋剤を含有する保護層を感熱発色層上に設けたことを特徴とする感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感熱記録材料に関する。更に詳しくは、保存性とヘッドマッチング性に優れた感熱記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】無色又は淡色の発色性化合物と該発色性化合物を熱時発色させる顕色性化合物を利用した感熱記録材料は特公昭43-4160、特公昭45-14039等で知られ広く実用化されている。一般に感熱記録材料は、ロイコ染料とフェノール性物質等の顕色剤をそれぞれ別個に微粒子状に分散化した後、両者を混合し、これに結合剤、増感剤、充填剤、滑剤等の添加物を添加して塗液となし、紙、フィルム、合成紙等の支持体に塗布したもので、加熱によりロイコ染料と顕色剤の一方又は両者が溶解、接触して起こる化学反応により発色記録を得るもので、通常シート状の感熱記録材料が調製される。このような感熱記録シートの発色のためにはサーマルヘッドを内蔵したサーマルプリンター等が用いられる。この感熱記録方法は他の記録法に比較して、(1)記録時に騒音が出ない、(2)現像定着等の必要がない、(3)メンテナンスフリーである、(4)機械が比較的安価である等の特徴により、ファクシミリ分野、コンピューターのアウトプット、電卓等のプリンター分野、医療計測用のレコーダー分野、自動券売機分野、感熱記録型ラベル分野等に広く用いられている。

【0003】例えばその利用分野の一つとして、小売店やスーパーマーケット等のPOSシステム化、交通機関の自動化システムに伴いラベル類や乗車券、回数券等への使用が増加している。これらの用途において、水、ラップ類、プラスチックシート類、油、脂肪等に触れて生じる記録像(印字、画像、パターン)の消滅に対する耐水性、耐可塑性、耐油性等の保存性向上が課題となっている。また高速記録に対する要求が高まり、高速高密度化のためにプリンターの記録ヘッドに発生する高熱(高エネルギー)に耐える特性、例えば記録ヘッドのスティッキング(感熱記録材料の粘着、固着)やカス付着の生じない等のヘッドマッチング性の向上が感熱記録材料に要求される品質特性として極めて重要となっている。

【0004】かかる欠点である記録像の保存性を改良する方法として、例えば感熱記録層上に耐薬品性のある樹脂の水性エマルジョンを塗布する方法(特開昭54-128347号)、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物を塗布する方法(実開昭56-125354

号)、ビスフェノール誘導体を使用する方法(特開昭57-195691号、同57-205191号)、ノボラックエポキシ樹脂を使用する方法(特開平2-289378号)等が提案されている。またヘッドマッチング性を改良する方法として、例えば感熱発色層中に脂肪酸アミドと石油系ワックスを含有せしめて熱応答性、カス付着を改善する方法(特公昭51-27599号)、感熱発色層上に特定の組成からなる保護層を設ける方法(特公昭57-144793号、同58-35874号、同58-134788号等)が提案されている。又、シリル基変性ポリビニルアルコールを使用した感熱記録材料も知られている(特開昭58-193189号、同61-74887号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこれらの方法ではいずれも耐水性、耐可塑性、耐油性等の保存性と耐カス付着性、耐スティッキング性等のヘッドマッチング性の両面は完全に満たされていない。従って、上記した近年の感熱記録材料の使用条件を鑑みれば、保存性と耐ヘッドマッチング性が同時に改良された感熱記録材料の開発が大きな技術的課題となっている。本発明の目的は、従来の感熱記録材料の欠点である耐水性、耐可塑性、耐油性等の保存性と耐カス付着性、耐スティッキング性等のいわゆるヘッドマッチング性が同時に改良された感熱記録材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明らは前記したような欠点を改良すべく種々検討した結果、本発明を完成させたものである。即ち、本発明は、(1)イソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体、シリル基変性ポリビニルアルコール、高級脂肪酸金属塩及び架橋剤を含有する保護層を感熱発色層上に設けたことを特徴とする感熱記録材料、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において保護層に用いられるイソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体は、分子量が5千~20万、好ましくは2万~9万のイソブチレン・無水マレイン酸共重合体をイミド化したもので、イミド化率が10重量%~70重量%、好ましくは30重量%~50重量%のものから選ばれる。使用形態は溶液又は分散体のうちアンモニウム塩水溶液が好ましい。前記共重合体のイミド化変性体は、特開昭59-55791号の公報で述べられている通りの方法で得られる。この重合体は、シリル基変性ポリビニルアルコールや高級脂肪酸金属塩との相溶性が良好で、架橋剤と併用することにより、保存性を高める効果を発揮していると考えられる。

【0008】また、本発明において保護層に用いられるシリル基変性ポリビニルアルコールは、シリル基含有量は単量体単位として0.01モル%~10モル%、好ま

しくは0.1モル%~5モル%である。また重合度は300~3000、好ましくは500~2000、またケン化度は70モル%~100モル%、好ましくは98モル%以上の範囲から選ばれる。シリル基変性ポリビニルアルコールは、特開昭61-74887号の公報で述べられている通りの方法で得られる。このシリル基変性ポリビニルアルコールは、後記の高級脂肪酸金属塩と併用することにより、耐カス付着性及び耐スティッキング性等のヘッドマッチング性の向上に寄与していると考えられる。

【0009】更に、本発明において保護層に用いられる高級脂肪酸金属塩としては、鎖式モノカルボン酸、好ましくは鎖式飽和モノカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、亜鉛、鉄、アルミニウム等の金属塩が挙げられる。鎖式飽和モノカルボン酸としてはアルキル基の炭素原子数6以上、好ましくは炭素原子数6~31、より好ましくは炭素原子数16~22の鎖式飽和モノカルボン酸、具体的には、例えばカプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等が挙げられる。アルカリ金属としては、例えばナトリウム、カリウム等が、アルカリ土類金属としては、例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム等が挙げられる。より好ましい鎖式飽和モノカルボン酸塩としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ベヘン酸鉄等が挙げられる。

【0010】架橋剤としては、イソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体と反応して架橋効果をおこすものであればよく、例えばグリオキサール、ホルマリン、ホウ砂、アジリジン、ジアルデヒドデンアン、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、ポリアミド・エピクロロヒドリン樹脂、ケトン・アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、グリシン、グリシジルエステル、グリシジルエーテル、ケテンダイマー、ジメチロール尿素、塩化アンモニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム等が挙げられるが、特に好ましくはポリオール、ポリグリシジルエーテル、ジアミンのグリシジル付加物等である。

【0011】本発明の保護層中のイソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体、シリル基変性ポリビニルアルコール及び高級脂肪酸金属塩の使用割合は、三者の総量に対し、イソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体が30~80重量%、好ましくは40~70重量%、シリル基変性ポリビニルアルコールが10~50重量%、好ましくは20~40重量%、高級脂肪酸金属塩が5~40重量%、好ましくは10~30重量%の範囲で用いられる。架橋剤の使用量はイソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体の固形分重量に対して0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%の

範囲で用いられる。

【0012】その他必要に応じて、結合剤、充填剤、界面活性剤等を添加してもよい。使用しうる結合剤としては、例えばメチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、セルロース、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシシリル基変性ポリビニルアルコール、スルホン酸基変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、デンブレン及びその誘導体、カゼイン、ゼラチン、水溶性イソプレングム、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソ(又はジイソ)ブチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性のもの或はポリ酢酸ビニル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン(SB)共重合体、カルボキシ化スチレン/ブタジエン(SB)共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル酸系共重合体、コロイダルシリカとアクリル樹脂の複合体粒子等の疎水性高分子エマルジョン等が挙げられる。

【0013】使用しうる充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、クレイ、アルミナ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ポリスチレン樹脂、尿素ホルマリン樹脂等がある。

【0014】本発明における感熱発色層は発色性化合物、顕色性化合物、結合剤を含有し、その他必要に応じて充填剤、熱可融性化合物、界面活性剤等が用いられる。結合剤、充填剤としては、例えば上記に例示したもののがあげられる。

【0015】感熱発色層に使用する発色性化合物の例としては、一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられるものであれば特に制限されず、例えばフルオラン系化合物、トリアリールメタン系化合物、スピロ系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、ラクタム系化合物、フルオレン系化合物等が挙げられる。

【0016】フルオラン系化合物としては、例えば3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-イソブチルエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-[N-エチル-N-(3-エトキシプロピル)アミノ]-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)

ー6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-フルオロアニリノ)フルオラン、3-(p-トルイジノエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-トルイジノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-エトキシエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-(p-トルイジノエチルアミノ)-6-メチル-7-フェネチルフルオラン等が挙げられる。

【0017】トリールメタン系化合物としては、例えば3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名:クリスタルバイオレットラクトン又はCVL)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルアミノインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等が挙げられる。

【0018】スピロ系化合物としては、例えば3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-アロピルスピロベンゾピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、1,3,3-トリメチル-6-ニトロ-8'-メトキシスピロ(インドリン-2,2'-ベ

ンゾピラン)等が、ジフェニルメタン系化合物としては、例えばN-ハロフェニル-ロイコオラミン、4,4-ビス-ジメチルアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテル、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオラミン等が、チアジン系化合物としては、例えばベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等が、ラクタム系化合物としては、例えばローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム等が、フルオレン系化合物としては、例えば3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ピロリジノフタリド、3-ジメチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレンスピロ(9,3')-6'-ピロリジノフタリド等が挙げられる。これらの発色性化合物は単独又は混合して用いられる。

【0019】顕色性化合物も一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものであれば特に制限されず、例えば α -ナフトール、 β -ナフトール、p-オクチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:ビスフェノールA又はBPA)、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-チオビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2,2'-(2,5-ジブロム-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-エトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ブトキシジフェニルスルホン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチルビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、2,4-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリド等のフェノール性化合物、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシフタル酸ジベンジル、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、5-ヒドロキシイソフタル酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3,5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸等の芳香族カルボン酸誘導体、芳香族カルボン酸又はその金属塩等が挙げられる。

【0020】用いる熱可融性化合物の例としては、動

植物性ワックス、合成ワックスなどのワックス類や高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アニリド、芳香族アミンのアセチル化物、ナフタレン誘導体、芳香族エーテル、芳香族カルボン酸誘導体、芳香族スルホン酸エステル誘導体、炭酸又はシュウ酸ジエステル誘導体、ビフェニル誘導体、ターフェニル誘導体等、常温で固体であり約70℃以上の融点を有するものがあげられる。

【0021】ワックス類としては、例えば木ろう、カルナウバろう、シェラック、パラフィン、モンタンろう、酸化パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン等が、高級脂肪酸としては、例えばステアリン酸、ベヘン酸等が、高級脂肪酸アミドとしては、例えばステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、N-メチルステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等が、高級脂肪酸アニリドとしては、例えばステアリン酸アニリド、リノール酸アニリド等が、芳香族アミンのアセチル化物としては、例えばアセトトルイジド等が、ナフタレン誘導体としては、例えば1-ベンジルオキシナフタレン、2-ベンジルオキシナフタレン、1-ヒドロキシナフトエ酸フェニルエステル等が、芳香族エーテルとしては、例えば1,2-ジフェノキシエタン、1,4-ジフェノキシエタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メトキシフェノキシ)エタン、1,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、1-フェノキシ-2-(4-クロロフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4-メトキシフェノキシ)エタン等があげられる。

【0022】又、芳香族カルボン酸誘導体としては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジルエステル、テレフタル酸ジベンジルエステル等が、芳香族スルホン酸エステル誘導体としては、例えばp-トルエンスルホン酸フェニルエステル、フェニルメシチレンスルホナート、4-メチルフェニルメシチレンスルホナート等が、炭酸又はシュウ酸ジエステル誘導体としては、例えば炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)エステル、シュウ酸ジ(4-クロロベン

ジル)エステル等が、ビフェニル誘導体としては、例えばp-ベンジルビフェニル、p-アリルオキシビフェニル等が、ターフェニル誘導体としては、例えばm-ターフェニル等が、各々例示される。

【0023】その他各種の滑剤、界面活性剤、消泡剤、紫外線吸収剤等が必要に応じて加えられる。

【0024】前記材料を用いて例えば、次のような方法によって本発明の感熱記録材料が調製される。即ち、常法によりまず発色性化合物、顕色性化合物をそれぞれ別々に結合剤、水あるいは必要に応じてその他の添加剤等と共にボールミル、アトライター、サンドミル等の分散機にて粉碎、分散した後(粉碎、分散を湿式で行うときは通常水を媒体として用いる)、混合して感熱発色層塗布液を調製し、紙、プラスチックシート、合成紙等の支持体上に通常、乾燥時の重量で1~20g/m²になるようにバーコーター、ブレンコーター等により塗布(発色性化合物と顕色性化合物の比は、通常重量乾燥比で1:1~1:10である)を行う。次いで乾燥を行ったのち感熱発色層上にイソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体、シリル基含有ポリビニルアルコール、高級脂肪酸金属塩及び架橋剤、その他必要に応じて添加剤等の成分を、固形分が10~50%になるように水等の溶媒を加え、更に必要に応じて粉碎処理を行って調製された保護層塗布液を乾燥時の重量で好ましくは0.2~10g/m²、より好ましくは1~5g/m²になるようにバーコーター、ブレンコーター等により塗布、乾燥を行って本発明の感熱記録材料を得る。

【0025】本発明の感熱記録材料は、記録部の耐水性、耐可塑性、耐油性等の保存性と耐カス付着性、耐スティッキング性等のヘッドマッチング性に優れている。

【0026】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。尚、実施例中「部」は重量部を示す。

【0027】実施例1

下記組成の混合物をサンドグライNDERを用いて平均粒径が2μm以下になるように粉碎、分散化を行って

[A]液、[B]液を調製した。

[A]液: 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	25部
25%PVA水溶液	20部
水	55部
[B]液: ビスフェノールA	25部
25%PVA水溶液	20部
水	55部

【0028】次いで各調製液を下記の割合で混合して感熱発色層塗布液を調製し、坪量50g/m²の上質紙上

に乾燥時の重量が約7g/m²となるように塗布、乾燥して感熱発色層を形成する。

[A]液	16部
[B]液	32部
50%カルボキシル化SB共重合ラテックス	8部

70%炭酸カルシウム分散液 11部

20%メチロールステアリン酸アミド分散液 45部

【0029】次に下記組成の混合物を調製し、保護層の塗布液として、前記感熱発色層上に乾燥時の重量が4g/m²となるように塗布、乾燥を行って本発明の感熱記録材料を得た。

10%イソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体(分子量=6万、イミド化率=45%)のアンモニウム水溶液 50部

10%シリル基変性ポリビニルアルコール(重合度=1700、ケン化度=98.5モル%、シリル基含有率=0.2モル%)水溶液 30部

20%ステアリン酸亜鉛分散液 10部

1,3-ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン 0.4部

【0030】実施例2

実施例1のイソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体を分子量=6万、イミド化率=30%のものに代えて、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

【0031】実施例3

実施例1のイソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体を分子量=4万、イミド化率=45%のものに代えて、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

【0032】実施例4

実施例1のシリル基変性ポリビニルアルコールを重合度

10%イソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体(分子量=6万、イミド化率=30%)のアンモニウム水溶液 70部

10%シリル基変性ポリビニルアルコール(重合度=1700、ケン化度=98.5モル%、シリル基含有率=0.5モル%)水溶液 20部

20%ステアリン酸亜鉛分散液 5部

1,3-ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン 0.4部

【0035】実施例7

実施例1の感熱発色層のビスフェノールAの代わりに4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを使用して、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

【0036】実施例8

実施例1の感熱発色層のビスフェノールAの代わりにビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンを使用し、保護層の乾燥時の重量を3g/m²となるようにして、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

【0037】比較例1

実施例1の保護層の塗布液中の10%イソブチレン・無

水マレイン酸・マレイミド共重合体のアンモニウム水溶液を除いた以外は、実施例1と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

【0033】実施例5

実施例1のシリル基変性ポリビニルアルコールを重合度=1700、ケン化度=98.5モル%、シリル基含有率=0.2モル%のものに代えて、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

【0034】実施例6

実施例1の保護層の塗布液を下記組成に代えて、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

水マレイン酸・マレイミド共重合体のアンモニウム水溶液を除いた以外は、実施例1と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

【0038】比較例2

実施例1の保護層の塗布液中10%シリル基変性ポリビニルアルコール水溶液を除いた以外は、実施例1と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

【0039】以上の様にして得られた本発明及び比較用の感熱記録材料の品質性能を表1～表2に示す。

【0040】

【表1】

表1 品質性能試験結果

	発色濃度1)	耐水性2)	耐可塑性3)	耐油性4)
実施例1	1.75	1.45	1.70	1.76
実施例2	1.76	1.45	1.70	1.77
実施例3	1.72	1.43	1.69	1.73
実施例4	1.75	1.44	1.70	1.75

実施例5	1.74	1.42	1.70	1.74
実施例6	1.75	1.46	1.71	1.77
実施例7	1.76	1.53	1.71	1.77
実施例8	1.78	1.57	1.77	1.79
比較例1	1.75	0.97	0.36	0.44
比較例2	1.74	1.44	1.51	1.66

【0041】

【表2】

表2 品質性能試験結果

耐カス付着性5) 耐スティッキング性6)

実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○
実施例6	○	○
実施例7	○	○
実施例8	○	○
比較例1	×	○
比較例2	×	×

【0042】1) 発色濃度

イシダ(株)製サーマルプリンター(D-805P)で印字した発色部をマクベス反射濃度計RD-914型で測定した反射濃度。

2) 耐水性

上記プリンターで発色させた試料を室温で水道水に浸漬、24時間後の試料のマクベス反射濃度。

3) 耐可塑性

上記プリンターで発色させた試料の両面をPVCラツプフィルムで合わせて300g/m²の荷重下、40℃で24時間放置した後の発色部のマクベス反射濃度。

4) 耐油性

上記プリンターで発色させた試料にの上にサラダ油を塗

布し40℃で24時間放置した後の発色部のマクベス反射濃度。

5) 耐カス付着性

上記プリンターで試料を印字した際、サーマルヘッドへのカス付着の状態を判定した。

○……………カス付着なし(良い)

×……………カス付着あり(悪い)

××……………カス付着あり(著しく悪い)

6) 耐スティッキング性

上記プリンターで試料を印字した際、サーマルヘッドへの試料の粘着状態を判定した。

○……………粘着なし(良い)

×……………粘着あり(悪い)

××……………粘着あり(著しく悪い)

【0043】表から明らかなように本発明の感熱記録材料は、比較用の感熱記録材料に比べて、耐水性、耐可塑性、耐油性等の保存性と耐カス付着性、耐スティッキング性いわゆるヘッドマッチングの両面に優れていることが明らかである。

【0044】

【発明の効果】感熱発色層上にイソブチレン・無水マレイン酸・マレイミド共重合体、シリル基変性ポリビニルアルコール、高級脂肪酸金属塩及び架橋剤を含有する保護層を設けてなる本発明の感熱記録材料は、従来公知のものに比べて保存性とヘッドマッチング性が優れている。

THIS PAGE BLANK (USPTO)